

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-098714

(43)Date of publication of application : 04.04.2003

(51)Int.Cl. G03G 5/147  
C08K 3/00  
C08L 83/10

(21)Application number : 2001-289117

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.2001

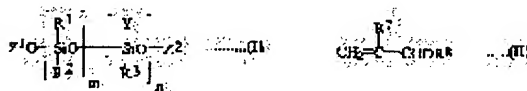
(72)Inventor : NAGAI KAZUKIYO  
RI KOUKOKU  
SUZUKI YASUO  
TAMOTO NOZOMI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, ELECTROPHOTOGRAPHIC METHOD, ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE AND PROCESS CARTRIDGE FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity and high durability and to provide an electrophotographic device and a process cartridge by using the above photoreceptor.

SOLUTION: In the electrophotographic photoreceptor having at least a photosensitive layer and a protective layer successively formed on a conductive supporting body, the protective layer contains an inorganic filler and an acryl- modified polyorganosiloxane compound having acrylic polymers grafted to silicone main chains. An acryl-modified polyorganosiloxane prepared by emulsion graft copolymerization of a mixture of polyorganosiloxane expressed by general formula (I) and a (meth)acrylate expressed by general formula (II) or monomers copolymerizable with the (meth)acrylate can be used as the above acryl-modified polyorganosiloxane compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-98714

(P2003-98714A)

(43) 公開日 平成15年4月4日 (2003. 4. 4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラト <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 G 5/147	5 0 4	G 0 3 G 5/147	5 0 4 2 H 0 6 8
	5 0 2		5 0 2 4 J 0 0 2
	5 0 3		5 0 3
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 83/10		C 0 8 L 83/10	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-289117(P2001-289117)

(22) 出願日 平成13年9月21日 (2001. 9. 21)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 発明者 永井 一清

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 李 洪国

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真方法、電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジ

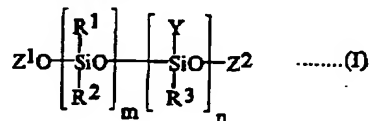
(57) 【要約】

【課題】 高感度かつ高耐久な電子写真感光体、並びに該感光体を用いた電子写真装置及びプロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層を順次形成してなる電子写真感光体において、前記保護層が無機フィラーとシリコン主鎖にアクリル重合体をグラフト化させたアクリル変性ポリオルガノシロキ

サン化合物とを含有させる。前記アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物としては、下記一般式 (I) で表されるポリオルガノシロキサンと、下記一般式 II) で表される (メタ) アクリル酸エステル又はこの (メタ) アクリル酸エステルと共重合可能な単量体との混合物とを乳化グラフト共重合させてなるアクリル変性ポリオルガノシロキサンが使用できる。

【化 1】

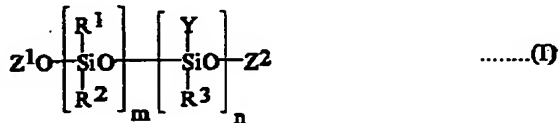


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層を順次形成してなる電子写真感光体において、前記保護層が無機フィラーとシリコン主鎖にアクリル重合体をグラフト化させたアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

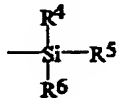
【請求項 2】 前記アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物が

【化 1】一般式 (I)



〔式中の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、それぞれ同一又は異なる炭素数 1～20 の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基、Y はラジカル反応性基又は SH 基もしくはその両方をもつ有機基、Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> は、それぞれ同一又は異なる水素原子、低級アルキル基又は下記の基

【化 2】



(R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は、それぞれ同一又は異なる炭素数 1～20 の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基、R<sup>6</sup> は炭素数 1～20 の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基、あるいはラジカル反応性基又は SH 基もしくはその両方をもつ有機基である)、m は 10、000 以下の正 30 の整数、n は 1 以上の整数である〕で表わされるポリオルガノシロキサンと、

【化 3】一般式 (II)



(式中の R<sup>7</sup> は水素原子又はメチル基、R<sup>8</sup> はアルキル基、アルコキシ置換アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基である) で表わされる (メタ) アクリル酸エステル又はこの (メタ) アクリル酸エステル 70 重量% 以上と共重合可能な単量体 30 重量% 以下との混合物と 40 を、重量比 5 : 95 ないし 95 : 5 の割合で乳化グラフト共重合させて成るアクリル変性ポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 上記一般式 (I) で表されるポリオルガノシロキサンの重量が、上記一般式 (II) で表される (メタ) アクリル酸エステル又はこの (メタ) アクリル酸エステル 70 重量% 以上と共重合可能な単量体 30 重量% 以下との混合物の重量よりも多いことを特徴とする請求項 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 前記アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物が前記保護層中に粒状に分散されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物がミクロゲルの形態であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記保護層に含まれる無機フィラーが、少なくとも 1 種の金属酸化物であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 前記保護層に含まれる少なくとも 1 種の金属酸化物が、少なくとも 1 種の表面処理剤で表面処理されていることを特徴とする請求項 6 に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 前記保護層に、少なくとも 1 種の電荷輸送物質が含有されていることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 9】 前記保護層に、少なくともポリカーボネート樹脂もしくはポリアリレート樹脂のいずれか、あるいはそれらが混合されて含有されていることを特徴とする請求項 1～9 記載の電子写真感光体。

【請求項 10】 電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、クリーニング、除電を繰返し行う電子写真方法において、該電子写真感光体が請求項 1～9 のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真方法。

【請求項 11】 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が請求項 1～9 のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

【請求項 12】 少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が請求項 1～9 のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ。

【請求項 13】 請求項 12 に記載のプロセスカートリッジを搭載した電子写真装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高耐久性を有し、長期の繰返し使用においても画質劣化が少ない安定した画像出力が可能な電子写真感光体に関する。また、それらの感光体を使用した電子写真方法、電子写真装置、電子写真用プロセスカートリッジに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展には目覚ましいものがある。特に、情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行うレーザープリンターやデジタル複写機は、そのプリント品

質、信頼性において向上が著しい。さらに、それらは高速化技術との融合によりフルカラー印刷が可能なレーザープリンターあるいはデジタル複写機へと応用されてきている。そのような背景から、要求される感光体の機能としては、高画質化と高耐久化を両立させることが特に重要な課題となっている。

【0003】これらの電子写真方式のレーザープリンターやデジタル複写機等に使用される感光体としては、有機系の感光材料を用いたものが、コスト、生産性及び無公害性等の理由から一般に広く応用されている。有機系10の電子写真感光体には、ポリビニルカルバゾール（PVK）に代表される光導電性樹脂、PVK-TNF（2, 4, 7-トリニトロフルオレノン）に代表される電荷移動錯体型、フタロシアニン-バインダーに代表される顔料分散型、そして電荷発生物質と電荷輸送物質とを組み合わせ用いる機能分離型の感光体などが知られている。

【0004】機能分離型の感光体における静電潜像形成のメカニズムは、感光体を帯電した後光照射すると、光は電荷輸送層を通過し、電荷発生層中の電荷発生物質に20より吸収され電荷を生成する。それによって発生した電荷が電荷発生層及び電荷輸送層の界面で電荷輸送層に注入され、さらに電界によって電荷輸送層中を移動し、感光体の表面電荷を中和することにより静電潜像を形成するものである。

【0005】しかし、有機系の感光体は、繰り返し使用によって膜削れが発生しやすく、感光層の膜削れが進むと、感光体の帯電電位の低下や光感度の劣化、感光体表面のキズなどによる地汚れ、画像濃度低下などの画質劣化が促進される傾向が強く、従来から感光体の耐摩耗性30が大きな課題として挙げられていた。さらに、近年では電子写真装置の高速化あるいは装置の小型化に伴う感光体の小径化によって、感光体の高耐久化がより一層重要な課題となっている。

【0006】感光体の高耐久化を実現する方法としては、感光体の最表面に保護層を設け、その保護層に潤滑性を付与したり、硬化させたり、フィラーを含有させる方法が広く知られている。特に、保護層にフィラーを含有させる方法は、感光体の高耐久化に対して非常に有効な方法の一つである。しかし、保護層にフィラーを含有40させることにより耐摩耗性向上など機械的耐久性が改善されるが、いわゆる電子写真方式では帯電、露光などの繰返しにより機械的耐久性だけでなく、帯電電位や露光部電位の安定性などの電氣的耐久性も非常に重要である。なぜなら仮に機械的耐久性が向上し膜削れの量が大幅に減少したとしても、帯電電位が低下したり、露光部電位が上昇したりすれば、十分な静電コントラストが得られなくなり画質劣化を生ずるからである。

【0007】一方、高画質維持のために感光体のクリーニング性も重要な特性である。感光体表面に異物が付着50

した場合、様々な画像欠陥が生じ、結局長寿命な画像出力ができないことになる。特に、上記保護層にフィラーを含有させ機械的摩耗を少なくした感光体においては、削れない分だけクリーニング性がより重要となる。また、写真調の高画質な画像出力の要求に対して、電子写真で使用されるトナーの粒径が小さくなってきており、トナー粒径が小さくなるに連れて感光体のクリーニング性は悪くなる傾向にある。また、小径トナーの関連として重合による球形トナーの検討もされるようになってきているが、球形トナーは従来の粉碎トナーに比べてクリーニング性が悪い傾向にある。この様に高耐久を図るためにも高画質化を図るためにも感光体のクリーニング性を改良する必要があった。

【0008】クリーニング性を良くする方法として感光体表面の摩擦係数を下げることが有効である。摩擦係数の低下は、耐摩耗性にも良い結果をもたらし、クリーニング性と耐摩耗性の両立が期待できる。特開平07-295248号公報、特開平07-301936号公報、特開平08-082940号公報等には、表面層にフッ素変性シリコンオイルを含有させることにより表面性を改善し、クリーニング性を向上させて感光体表面の耐摩耗性を向上させる提案がある。しかし、表面層にフッ素変性シリコンオイルを含有させようとした場合、フッ素変性シリコンオイルは表面層形成過程で表面近傍に移行して表面に近いところに集中するため、繰返し使用による表面層の摩耗によって早期にその効果が失われてしまう。

【0009】また耐摩耗性の向上を目的として微粒子を添加する系に関しても様々な試みがなされている。例えばシリコン樹脂微粒子、フッ素含有樹脂微粒子（特開昭63-65449号）、メラミン樹脂微粒子（特開昭60-177349号）等の添加である。特開平02-143257号公報には、表面層にポリエチレン粉体を含有させて表面層の摩擦係数を下げて、クリーニング性を向上させて感光体の耐摩耗性を向上させる提案がある。また、特開平02-144550号公報には、表面層に含フッ素樹脂粉体を含有させて表面層の摩擦係数を下げて、クリーニング性を向上させて感光体の耐摩耗性を向上させる提案がある。また、特開平07-128872号公報、特開平10-254160号公報には、表面層にシリコン微粒子を含有させて表面層の摩擦係数を下げ、クリーニング性を向上させて感光体の耐摩耗性を向上させる提案がある。また、特開平2000-010322号公報およびUSP 5,998,072には、表面層に架橋型有機微粒子を含有させて表面層の摩擦係数を下げ、クリーニング性を向上させて感光体の耐摩耗性を向上させる提案がある。更に、特開平08-190213号公報には、表面層にメチルシロキサン樹脂微粒子を含有させて表面層の摩擦係数を下げ、クリーニング性を向上させて感光体の耐摩耗性を向上させる提案があ

る。これらの提案は感光体の表面の摩擦係数低減、表面エネルギーの低減等の機能付与による高耐久化を意図したものであるが以下のような問題を有する。

【0010】すなわち、表面層に樹脂粉体或いは微粒子を分散させて感光層表面の耐摩耗性の向上を図った場合、バインダー樹脂との相溶性が乏しいため、樹脂粉体或いは微粒子の分散が不良となり、画像形成時に黒ボチや白ボチ等の異常欠陥が生じ、繰り返し使用中に残留電位の上昇が起きる等の問題がある。また同時に感光層の光透過性が妨げられることにより、感度低下、電荷輸送10性能の低下により、画像濃度の不均一が発生する等々問題の解決には至っていない。

【0011】また、上記ポリテトラフルオロエチレン微粒子やオルガノポリシロキサン系微粒子の添加では摩擦係数の低減効果は低く、また、耐摩耗性の向上も十分ではなかった。また耐摩耗性といった機械的耐久性が向上しても、長期間の繰り返し使用時には帯電時の放電時に発生するオゾンなどの活性ガス、及び周辺環境に存在する活性ガス、例えば暖房器具などから発生する窒素酸化物ガスなどに感光体が曝されることにより、感光20体表面が影響を受けて画像劣化を生じる場合が多々見られた。これらの曝露により感光体表面の摩擦係数も大きくなる方向へ変化してしまい、低摩擦係数を維持することができなかった。

【0012】この現象は特に耐摩耗性が大幅に向上した場合、即ち膜削れ量が大幅に減少した感光体においては、旧来の摩耗量の多い感光体のように、表面から順次摩耗していくことにより、活性ガスや付着したコロナ生成物、及びそれらによって反応等を生じ汚染された最表面が徐々に摩耗、研磨されることにより、自ずと新たな30最表面へとリフェイスされるといった効果が期待出来ない。したがってこのような表面汚染に起因する画像劣化、即ち異常画像が発生しやすくなる問題を有している。

【0013】以上のように耐摩耗性の高い感光体においては、そうでない感光体に比較してクリーニング不良や活性ガス等による感光体表面の変質等による画像劣化、異常画像の発生がしやすくなる問題を有している。つまり、機械的耐久性を向上させるとともにクリーニング性も良好で異物付着が起こりにくく、電気的耐久性、及び40化学的耐久性も良好で、長期間の繰り返し使用においても高画質画像が安定して得られる高耐久な電子写真感光体は得られていなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、摩耗がほとんど無く、初期から長期に渡ってクリーニング性が良好で、繰り返しの使用にわたっても残留電位上昇、あるいは画像ボケなどの異常画像が発生せず、長期にわたり高画質な画像が安定に得られる高耐久の感光体を提供することにある。また、それらの感光体を用いること50

により、感光体の交換が不要で、かつ高速印刷あるいは感光体の小径化に伴う装置の小型化を実現し、さらに繰り返し使用においても高画質画像が安定に得られる電子写真方法、電子写真装置、ならびに電子写真用プロセスカートリッジを提供することにある。

【0015】

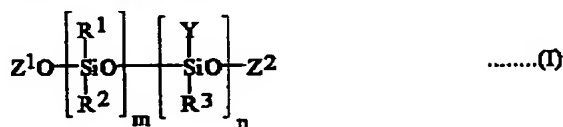
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、保護層に無機フィラーと特定のシリコン化合物を含有させることにより、優れた耐摩耗性のフィラー分散型の保護層を有する電子写真感光体において長期間の繰り返し使用時においてもクリーニング性が良好でフィルミングやクリーニング不良による異常画像の発生が無く、帯電電位の低下や、残留電位の増加による異常画像の発生をも抑制した電子写真感光体を提供できることを見いだした。

【0016】すなわち本発明は下記の(1)～(13)に記載の構成を有することにより、高耐久性と高画質化の両立を可能とし、長期間の繰り返し使用に対しても高画質画像を安定に得られる電子写真感光体を提供し、また、繰り返し使用においても高画質画像を安定に得られる電子写真方法、電子写真装置、ならびに電子写真用プロセスカートリッジを提供し得たものである。

【0017】(1)導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層を順次形成してなる電子写真感光体において、前記保護層が無機フィラーとシリコン主鎖にアクリル重合体をグラフト化させたアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0018】(2)前記アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物が

【化4】一般式(I)



【式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ同一又は異なる炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基、Yはラジカル反応性基又はSH基もしくはその両方をもつ有機基、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、それぞれ同一又は異なる水素原子、低級アルキル基又は下記の基

【化5】



(R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、それぞれ同一又は異なる炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基、R<sup>6</sup>は炭素数1～20の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基、あるいはラジカル反応性基又はSH基もしくはその両方をもつ有機基である)、mは10、000以下の正



の整数、 $n$  は 1 以上の整数である] で表わされるポリオルガノシロキサンと、

【化 6】一般式 (II)



(式中の  $\text{R}^7$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^8$  はアルキル基、アルコキシ置換アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基である) で表わされる (メタ) アクリル酸エステル又はこの (メタ) アクリル酸エステル 70 重量% 以上と共重合可能な単量体 30 重量% 以下との混合物と 10 を、重量比 5 : 95 ないし 95 : 5 の割合で乳化グラフト共重合させて成るアクリル変性ポリオルガノシロキサンであることを特徴とする上記 (1) に記載の電子写真感光体。

【0019】 (3) 上記一般式 (I) で表されるポリオルガノシロキサンの重量が、上記一般式 (II) で表される (メタ) アクリル酸エステル又はこの (メタ) アクリル酸エステル 70 重量% 以上と共重合可能な単量体 30 重量% 以下との混合物の重量よりも多いことを特徴とする上記 (2) に記載の電子写真感光体。

【0020】 (4) 前記アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物が前記保護層中に粒状に分散されていることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の電子写真感光体。

【0021】 (5) 前記アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物がミクロゲルの形態であることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の電子写真感光体。

【0022】 (6) 前記保護層に含まれる無機フィラーが、少なくとも 1 種の金属酸化物であることを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の電子写真感光体。

【0023】 (7) 前記保護層に含まれる少なくとも 1 種の金属酸化物が、少なくとも 1 種の表面処理剤で表面処理されていることを特徴とする上記 (6) に記載の電子写真感光体。

【0024】 (8) 前記保護層に、少なくとも 1 種の電荷輸送物質が含有されていることを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の電子写真感光体。

【0025】 (9) 前記保護層に、少なくともポリカーボネート樹脂もしくはポリアリレート樹脂のいずれか、あるいはそれらが混合されて含有されていることを特徴とする上記 (1) ~ (9) に記載の電子写真感光体。

【0026】 (10) 電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、クリーニング、除電を繰返し行う電子写真方法において、該電子写真感光体が上記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真方法。

【0027】 (11) 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備し 50

てなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が上記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

【0028】 (12) 少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が上記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ。

【0029】 (13) 上記 (12) に記載のプロセスカートリッジを搭載した電子写真装置。

【0030】 上記各発明の概要を以下説明する。

#### 上記 (1) について

従来技術に記載したように無機フィラーを含有させただけでは耐摩耗性の大きな向上はあるものの感光体の滑り性が悪くなり、ブレードの鳴きや反転が起こりやすくなったり、感光体への異物付着性が大きくなり、クリーニング不良やフィルミングによる異常画像が発生したりしやすくなる。一方、アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物を含有させただけでは、機械的強度を考慮するためにシロキサン構造部の含有量を制限する必要があったり、大きな耐摩耗性向上が達成されないという問題があった。本発明では、耐摩耗性向上を主に無機フィラー添加で達成し、表面エネルギーの低下や滑り性を主にアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物で達成するように機能分離させることでそれぞれ単独で添加させる系に比べてそれぞれの機能を最大限に発揮できる設計・処方が可能となり、初めて耐摩耗性と滑り性・異物除去性の両立が可能になったものである。加えて無機フィラー添加系の欠点である繰返し使用時の電位変動の拡大を抑えることができ、電気特性も安定した有機感光体を提供できる。本発明で使用するアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物は、そのシロキサン構造部で滑り性や低表面エネルギー化による異物除去性を発現するが、その為には、ジメチルシリコーン鎖が長い方が効果大きい。また、通常のシリコーンオイルやシリコーン樹脂の場合、膜中に均一分散されなかったり表面に偏析し、プロセス運転時に直ぐに取れてしまったり膜中からの供給が行われなかったりして滑り性や異物除去性の持続が出来なかったものと考えられる。アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物は、アクリル重合部を有しているが、媒体との相溶性を上げるためには、アクリル重合部をある程度均一に入れ込む必要があり、その為には分子鎖の比較的長いシリコーン主鎖の所々からアクリル重合体をグラフト化させた化合物構造が有利である。本発明で使用するアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物は保護層構成物との相溶性を増しているために保護層媒体との接着性が増し、容易に除去されないことで長期間に亘って効果を発現するものと考えられる。また、無機フィラー添加系は、電荷トラップによる残留電位が発生しやすく、特に繰返し使用時の明部電位が上昇す

る欠点を有している。このような系に添加剤として樹脂や微粒子を添加するとさらに電位上昇が起こる傾向があり、電位コントラストの小さい感光体となって異常画像が発生しやすくなる欠点を有している。しかしながら、本発明で使用されるアクリル変性ポリオルガノシロキサンの場合は、混合による相乗作用が無く、十分な量を添加した系でも極力電位上昇が抑えられ、電気特性的にも安定した有機感光体が提供される。本発明は上記したように無機フィラーとアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物とを保護層に含有することにより良好な電位特性を維持しつつ滑り性や低表面エネルギー性等と媒体との相溶性を両立できたものである。

#### 【0031】上記(2)について

上記(2)に示した構造を有するアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物は、上記(1)で述べた滑り性、異物除去性や媒体との相溶性を十分発揮すると共に感光体の電子写真特性への副作用が少なく、膜中に十分な量を含有させることが出来る。この点は本発明の大きな特徴の一つであり、持続性向上に効果を有する。

#### 【0032】上記(3)について

上記(3)に記載したような組成比とすることにより滑り性、異物除去性がさらに優れた感光体の提供が可能となる。

#### 【0033】上記(4)について

アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物は上に記したようにオルガノシロキサン部で滑り性や低表面エネルギー性を発現させ、アクリル重合部で相溶性を発現させるものであるが、感光体の滑り性を上げるためにはシロキサン部が低濃度で均一な膜よりも部分的に高濃度なところが不均一に分散されている膜の方が同一濃度で比較すると有利と考えた。その方法として、アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物を粒状に分散させることが挙げられる。このような分散膜とすることで比較的添加量の少ない系においても良好な滑り性や異物除去性が達成される。

#### 【0034】上記(5)について

感光体作成はバインダー等の良溶媒に添加剤も分散あるいは溶解させて行われる。その際、膜中への分散性も良く且つ粒状の分散膜を作成するためには、アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物が一部不溶化しており、塗工液中においても粒状性を残しているのが良い。その好ましい例がマイクロゲルの形態であり、このようなアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物を使用することにより一定の粒状に均一に分散された保護層の容易な作成が可能となり、滑り性、異物除去性等と共にその特性の持続性に優れた感光体の提供が可能となる。

#### 【0035】上記(6)について

保護層の電気抵抗は高い方が良く、抵抗低下は画像の地汚れや解像度低下を招いたりする。金属酸化物は絶縁性が高く、硬度も高いため保護層用の無機フィラーとして

好ましい。この使用により、耐摩耗性と静電的安定性を兼ね備えた且つアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物との組合せに優れた摩耗削れの少ない画像安定性の高い感光体が提供できる。

#### 【0036】上記(7)について

フィラーの表面は極性の高いものが多く、極性の低いバインダーが一般的に使用される感光体では分散性に問題がある。表面処理した金属酸化物無機フィラーを使用することでフィラーの分散性が良くなり、アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物の分散性にも優れた保護層の形成が可能になる。

#### 【0037】上記(8)について

無機フィラー及びアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物が分散された保護層としては数ミクロンの膜厚が適当であるがこの程度の膜厚においても電荷輸送能が低く、電子写真特性としては残留電位の上昇や感度低下を引き起こす。帯電性、残留電位、感度等の電子写真特性を満足させるためには電荷輸送物質を添加することが有効である。電荷輸送物質を添加することにより保護層を設けない感光体と同程度の電子写真特性が得られ、且つ、耐摩耗性、滑り性、異物除去性に優れた感光体の提供が可能になる。

#### 【0038】上記(9)について

本発明の感光体は無機フィラーの添加により耐摩耗性を付与し、アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物の添加により滑り性や異物除去性の持続効果を図るものであるが、保護層媒体の主材料であるバインダー樹脂によって付与される特性に差が生じる。耐摩耗性に優れたバインダー樹脂への無機フィラー添加は耐摩耗性向上が大きく、また、アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物との相溶性に優れた樹脂へのその添加は良好な分散膜の作成と特性の持続性に影響する。従って、機械的強度と相溶性のバランスの取れたバインダーが有効であり、検討の結果、ポリカーボネート樹脂もしくはポリアリレート樹脂を使用する場合に優れた耐摩耗性と滑り性や異物除去性の優れた持続性を有する感光体の提供が可能になる。

#### 【0039】上記(10)～(13)について

上記(1)～(9)記載の感光体を搭載した電子写真プロセスによる電子写真方法、電子写真装置、プロセスカートリッジは、感光体の長寿命化によりこれまでのものよりも感光体の交換頻度が少なく、従って、メンテナンスが少なく済み、さらにランニングコストが小さく且ついつまでも画質の安定した出力が可能となる。

#### 【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明に用いられる電子写真感光体を図面に沿って説明する。

【0041】〈感光体の層構成〉第1図は、感光層を単層構成とした感光体を示す図であり、導電性支持体31上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする感光

層 33 が設けられ、更に感光層表面に保護層 39 が設けられてなる。この場合、保護層 39 にはアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物と無機フィラーが含有されてなる。第 2 図は、感光層を積層構成とした感光体を示す図であり、導電性支持体 31 上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層 35 と電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層 37 とが積層された感光層をもつ構成をとっており、更に電荷輸送層上に保護層 39 が設けられてなる。この場合、保護層 39 にはアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物と無機フィラーが含有されてなる。10

【0042】〈導電性支持体〉導電性支持体 31 としては、体積抵抗  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、20 銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭 52-36016 号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体 31 として用いることができる。30

【0043】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものについても、本発明の導電性支持体 31 として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITO などの金属酸化物粉体などがあげられる。

【0044】また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉50

体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0045】さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロン（登録商標）などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体 31 として良好に用いることができる。

【0046】〈感光層〉次に感光層について説明する。本発明で用いられる感光体の感光層は単層構成でも積層構成でもよいが、説明の都合上、先ず電荷発生層 35 と電荷輸送層 37 で構成される積層構成の場合について述べる。

#### 【0047】電荷発生層

電荷発生層 35 は、電荷発生物質を主成分とする層である。電荷発生層 35 には、公知の電荷発生物質を用いることが可能であり、その代表として、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノン系縮合多環化合物、スクアリック酸系染料、他のフタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料等が挙げられ用いられる。これら電荷発生物質は単独で用いても、2 種以上混合して用いてもかまわない。

【0048】電荷発生層 35 は、電荷発生物質を必要に応じて結着樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0049】必要に応じて電荷発生層 35 に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質 100 重量部に対し 0~500 重量部、好ましくは 10~300 重量部が適当である。結着樹脂の添加は、分散前あるいは分散後どちらでも構わない。

【0050】ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、

トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0051】電荷発生層35は、電荷発生物質、溶媒及び結着樹脂を主成分とするが、その中には、増感剤、分散剤、界面活性剤、シリコンオイル等が含まれていてもよい。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビードコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷10発生層35の膜厚は、0.1～5 $\mu$ m程度が適当であり、好ましくは0.1～2 $\mu$ mである。

#### 【0052】電荷輸送層

電荷輸送層37は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により単独あるいは2種以上の可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

【0053】電子輸送物質としては、例えばクロロアニ20ル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、2, 6, 8-トリニトロ-4H-インデノ〔1, 2-b〕チオフェン-4-オン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0054】正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニル30カルバゾールおよびその誘導体、ポリ- $\gamma$ -カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、 $\alpha$ -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジ40ビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、プタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等、その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独で、または2種以上混合して用いられる。

【0055】結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-プタジェン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリ50

レート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0056】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20～300重量部、好ましくは40～150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は解像度・応答性の点から、25 $\mu$ m以下とすることが好ましい。下限値に関しては、使用するシステム（特に帯電電位等）により異なるが、5 $\mu$ m以上が好ましい。ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。これらは単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0057】単層構成の感光層

次に感光層が単層構成の場合について述べる。単層の感光層には、上述した電荷発生物質、電荷輸送物質、結着樹脂などが全て使用できる。感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質、上述の硫黄系化合物、および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤等を添加することもできる。結着樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は5～40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は0～190重量部が好ましく、さらに好ましくは50～150重量部である。感光層は、電荷発生物質、結着樹脂を電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコートなどで塗工して形成できる。感光層の膜厚は、5～25 $\mu$ m程度が適当である。

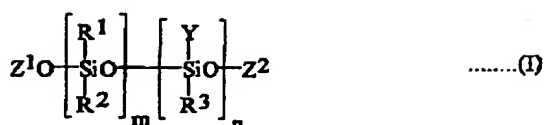
【0058】〈保護層〉次に保護層39について説明する。保護層39はアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物と無機フィラー材料を結着樹脂とともに適当な溶剤を介して分散せしめるとともにレベリング剤や電荷輸送物質あるいは酸化防止剤等を添加、溶解させ、これを感光層上に塗布、乾燥することにより形成される。

#### 【0059】アクリル変性ポリオルガノシロキサン

ここで使用されるアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物としては、ポリオルガノシロキサン主鎖にアクリル重合体をグラフト化させた化合物が使用される。その中で特に以下の組成からなるアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物が好ましい。

#### 【0060】

【化7】 (イ) 一般式 I)



【0061】(式中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Z}^1$ 及び $\text{Z}^2$ は前記と同じ意味をもつ)で表わされるポリオルガノシロキサンに、

【0062】

【化8】(ロ)一般式 II)

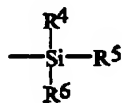


【0063】(式中の $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は前記と同じ意味をもつ)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル及び所望に応じて用いられる共重合可能な単体を、乳化重合法によりグラフト重合させて製造されるアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物。

【0064】前記一般式(I)で表わされるポリオルガノシロキサンにおいては、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基やフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチ20ル基などのアリール基などの炭素数1~20の炭化水素基又はこれらの炭化水素基の炭素原子に結合した水素原子の少なくとも1つをハロゲン原子で置換した炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であって、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ同一であってもよいし、互いに異なっているてもよい。また、 $\text{Y}$ はビニル基、アリル基、 $\gamma$ -アクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基などのラジカル反応性基又はSH基もしくはその両方をもつ有機基である。 $\text{Z}^1$ 及び $\text{Z}^2$ は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル 30基、ブチル基などの低級アルキル基又は

【0065】

【化9】



【0066】で示されるトリオルガノシリル基であり、このトリオルガノシリル基における $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、それぞれ同一又は異なる炭素数1~20の炭化水素基又はハ40ロゲン化炭化水素基、 $\text{R}^6$ は炭素数1~20の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基、あるいはラジカル反応性基又はSH基もしくはその両方をもつ有機基である。該トリオルガノシリル基における炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基及びラジカル反応性基又はSH基もしくはその両方をもつ有機基としては、前記に例示したものを挙げることができる。該 $\text{Z}^1$ と $\text{Z}^2$ は、それぞれ同一であってもよいし、たがいに異なるものであってもよい。さらに、 $m$ は1,000以下の正の整数、好ましくは500~8,000の範囲の整数で 50

あり、 $n$ は1以上の整数、好ましくは1~500の範囲の整数である。

【0067】前記一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンは、環状ポリオルガノシロキサン、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された液状ポリジメチルシロキサン、分子鎖両末端がアルコキシ基で封鎖された液状ポリジメチルシロキサン、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンなどを、また、ラジカル反応性基又はSH基もしくはその両方を導入するためのシラン類或いはシラン類の加水分解生成物などを、さらに所望に応じ、本発明の目的をそこなわない程度の量の三官能性トリアルコキシシラン及びその加水分解生成物などを用い、反応させることにより製造することができる。

【0068】次に、一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンの製造方法の異なった例について説明すると、まず、第1の方法は、原料として、例えば前記のオクタメチルシクロテトラシロキサンのような環状低分子シロキサンとラジカル反応性基又はSH基もしくはその両方をもつジアルコキシシラン化合物やその加水分解物を用い、強アルカリ性又は強酸性触媒の存在下に重合させることにより高分子量のポリオルガノシロキサンを得る方法である。このようにして得られた高分子量のポリオルガノシロキサンは、次工程の乳化グラフト共重合に供するために、適当な乳化剤の存在下に水性媒体中に乳化分散させる処理が施される。

【0069】次に、第2の方法は、原料として、例えば前記の低分子ポリオルガノシロキサンと、ラジカル反応性基又はSH基もしくはその両方をもつジアルコキシシランやその加水分解物とを用い、スルホン酸系界面活性剤や硫酸エステル系界面活性剤の存在下に、水性媒体中において乳化重合させる方法である。この乳化重合の場合、同様な原料を用い、アルキルトリメチルアンモニウムクロリドやアルキルベンジルアンモニウムクロリドなどのカチオン性界面活性剤により、水性媒体中に乳化分散させたのち、適当量の水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの強アルカリ性化合物を添加して重合させることもできる。

【0070】このようにして得られた前記一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンは、その分子量が小さいと、組成物から得られる成形体に持続性のある摺動性、耐摩耗性などを付与する効果が劣るようになるので、分子量ができるだけ大きい方が好ましい。このため、第1の方法においては、重合においてポリオルガノシロキサンを高分子量のものとしておき、これを乳化分散することが必要であり、また第2の方法においては、乳化重合後に施される熟成処理の際に、温度を低くすればポリオルガノシロキサンの分子量が大きくなるので、熟成温度は30℃以下、好ましくは15℃以下とするのが有利である。



【0071】本発明において、前記一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンに、グラフト重合させる

(ロ)成分の単量体として用いられる前記一般式II)で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステルは1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0072】また、所望に応じ、これらの(メタ)アクリル酸エステルと共に用いられる共重合可能な単量体としては、多官能性単量体やエチレン性不飽和単量体が挙げられる。該多官能性単量体としては、例えば(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのエチレン性不飽和アミド及びエチレン性不飽和アミドのアルキロール又はアルコキシアルキル化物、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジリアルリエーテルなどのオキシラン基含有不飽和単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有不飽和単量体、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有不飽和単量体、(メタ)アクリル酸のエチレンオキシドやプロピレンオキシド付加物などのポリアルキレンオキシド基含有不飽和単量体、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの多価アルコールと(メタ)アクリル酸との完全エステル、さらにはアリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの多官能性単量体は、アクリル変性ポリオルガノシロキサンにおけるポリマー間の架橋に関与することによって、成形体に弾性、耐久性、耐熱性などを付与する効果を有している。

【0073】一方、エチレン性不飽和単量体としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどが挙げられる。これらの単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、これらの単量体1種以上と前記官能性単量体1種以上とを組み合わせ用いてもよい。前記所望に応じて用いられる共重合可能な単量体の使用量は、一般式II)で示される(メタ)アクリル酸エステルと該共重合可能な単量体との合計重量に基づき、30重量%以下の範囲で選ぶことが必要である。この量が30重量%を超えると、得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサンとバインダー樹脂との混和性が低下する。

【0074】また、前記(ロ)成分のグラフト共重合用単量体、すなわち前記一般式II)で示される(メタ)アクリル酸エステル、又はこれと共重合可能な単量体との混合物は、成形体により優れた撓動性、耐摩耗性を付与するためには、そのポリマー化物のガラス転移温度が20℃、好ましくは30℃以上のものが望ましい。本発明におけるアクリル変性ポリオルガノシロキサンは、前記(イ)成分のポリオルガノシロキサンと(ロ)成分の単量体とを、重量比5:95にないし95:5の割合で用いて、乳化重合法により、グラフト共重合させることにより得られる。

【0075】該(イ)成分のポリオルガノシロキサンの使用割合が前記範囲より少ないと、得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサンはポリオルガノシロキサン自体がもつ効果を十分に発揮することができず、かつアクリル系ポリマーの欠点である粘着感が生じるようになるし、前記範囲より多いと該アクリル変性ポリオルガノシロキサンはポリ塩化ビニル系樹脂との混和性が低下し、成形体表面にブリードしやすくなり、撓動性、耐摩耗性などが経時により低下しやすくなる傾向がみられる。

【0076】前記(イ)成分と(ロ)成分との乳化グラフト共重合は、該(イ)成分としてポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを用い、通常のラジカル開始剤を使用して、公知の乳化重合法によって行うことができる。なおアクリル変性ポリオルガノシロキサンの製造に関しては特公平7-5808号公報(日信化学工業株式会社)の第4~8頁及び具体的な製造例については第9~10頁に詳細に記載されている。

【0077】また本発明に用いられるアクリル変性ポリオルガノシロキサンにおいて、重合時に用いる乳化剤、凝集剤等不純物の残留は電気特性を問題とする像形成部材とりわけ電子写真用感光体においてはその電気的特性を損なう恐れがあるため、必要に応じて精製して用いることが好ましい。精製法としては酸、アルカリ水溶液、水およびアルコールなどで攪拌洗浄処理する方法またソックスレー抽出等による固液抽出法が挙げられる。保護

層中における変性ポリオルガノシロキサン割合として40重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。40重量%以上使用すると、感光体の表面平滑性の低下、残留電位上昇等の副作用をもたらす。

【0078】また、変性ポリオルガノシロキサンを樹脂に添加する方法としては、汎用の溶媒中で攪拌する方法、ボールミリング法、振動ミリング法及び超音波法などの手段を用いることができる。または、バンバリーミキサー、ロールミル、2軸押出し機などの公知の装置を用い機械的に混合しペレット状に賦形する方法を挙げる10ことができる。押し出し賦形されたペレットは、幅広い温度範囲で成型可能であり、成型には通常の射出成型機が用いられる。ペレット状に賦形されたアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物を有するグラフト共重合体と樹脂は、更に上記の溶液分散法へ適用できる。本発明で使用される変性ポリオルガノシロキサンの代表的な例としては、例えば日信化学工業(株)のシャリーR-170S、R-170、R-210等という商品名で市販されているものが挙げられる。

【0079】保護層39に使用される結着樹脂材料として20ではABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリアル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリアリレート、AS樹脂、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。フィラーの分散性、残留電位、塗膜欠陥の点から、特にポリカーボネートあるいはポリアリレートが有効かつ有用である。

#### 【0080】無機フィラー

本発明で使用される無機フィラー材料としては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、シリカ、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化カルシウム、アンチモンをドーブした酸化40錫、錫をドーブした酸化インジウム等の金属酸化物、フッ化錫、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム等の金属フッ化物、チタン酸カリウム、窒化硼素などが挙げられる。これらのフィラーの中で、フィラーの硬度の点から無機フィラーである無機顔料を用いることが耐摩耗性の向上に対し有利である。

【0081】さらに、これらの無機フィラーは少なくとも一種の表面処理剤で表面処理させることが可能であり、そうすることが無機フィラーの分散性の面から好ましい。無機フィラーの分散性の低下は残留電位の上昇だ50

けでなく、塗膜の透明性の低下や塗膜欠陥の発生、さらには耐摩耗性の低下をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤すべてを使用することができるが、無機フィラーの絶縁性を維持できる表面処理剤が好ましい。

【0082】例えば、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、高級脂肪酸等、あるいはこれらとシランカップリング剤との混合処理や、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、シリコーン、ステアリン酸アルミニウム等、あるいはそれらの混合処理が無機フィラーの分散性及び画像ボケの点からより好ましい。シランカップリング剤による処理は、画像ボケの影響が強くなるが、上記の表面処理剤とシランカップリング剤との混合処理を施すことによりその影響を抑制できる場合がある。表面処理量については、用いる無機フィラーの平均一次粒径によって異なるが、3~30wt%が適しており、5~20wt%がより好ましい。表面処理量がこれよりも少ないと無機フィラーの分散効果が得られず、また多すぎると残留電位の著しい上昇を引き起こす。

【0083】用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなど、電荷輸送層37で使用されるすべての溶剤を使用することができる。但し、分散時には粘度が高い溶剤が好ましいが、塗工時には揮発性が高い溶剤が好ましい。これらの条件を満たす溶剤がない場合には、各々の物性を有する溶剤を2種以上混合させて使用することが可能であり、フィラーの分散性や残留電位に対して大きな効果を有する場合がある。

【0084】また、保護層に電荷輸送層37で挙げた電荷輸送物質を添加することは、残留電位の低減及び画質向上に対して有効かつ有用である。その際、保護層中に含有される電荷輸送物質のイオン化ポテンシャル( $I_p$ )が、感光層中に含有される電荷輸送物質の $I_p$ と同じか、より小さくなるような電荷輸送物質を保護層に添加することによって、保護層への電荷注入性が向上することにより、残留電位をより低減できる効果を有する。なお、イオン化ポテンシャル $I_p$ は、分光学的に求める方法、電気化学的に求める方法等、種々の方法を用いて測定することができる。

【0085】前記無機フィラー材料は、ボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などの従来方法を用いて分散することができる。この中でも、外界からの不純物の混入が少ないボールミルによる分散が分散性の点からより好ましい。使用されるメディアの材質については、従来使用されているジルコニア、アルミナ、メノウ等すべてのメディアを使用することができる。

【0086】また、無機フィラーの平均一次粒径は、

0.01~0.6  $\mu\text{m}$ であることが保護層の光透過率や耐摩耗性の点から好ましい。無機フィラーの平均一次粒径が0.01  $\mu\text{m}$ 以下の場合、耐摩耗性の低下、分散性の低下等を引き起こし、0.6  $\mu\text{m}$ 以上の場合には、無機フィラーの沈降性が促進されたり、トナーのフィルミングが発生したりする可能性がある。

#### 【0087】保護層の形成方法

保護層の形成法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビードコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の従来方法を用いることができるが、特に10塗膜の均一性の面からスプレーコートがより好ましい。さらに、保護層の必要膜厚を一度で塗工し、保護層を形成することも可能であるが、2回以上重ねて塗工し、保護層を多層にする方が膜中におけるフィラーの均一性の面からより好ましい。そうすることによって、残留電位の低減、解像度の向上、及び耐摩耗性の向上に対しより一層の効果が得られる。なお、保護層の厚さは0.1~10  $\mu\text{m}$ 程度が適当である。

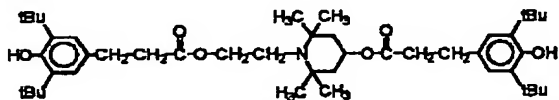
#### 【0088】他の添加成分

保護層には上記アクリル変性ポリオルガノシロキサン化20合物及び無機フィラー以外の有機性フィラーをさらに添加することもできる。有機性フィラー材料としては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、 $\alpha$ -カーボン粉末等が挙げられる。また、保護層には、シリコンオイルのようなレベリング剤や下記に示すような酸化防止剤やフィラーの分散材を添加することもできる。酸化防止剤としては従来公知の物が使用できる。例えば、下記に示すヒンダードアミン構造とヒンダードフェノール構造の両構造を有する化合物を使用することができる。

30

#### 【0089】

##### 【化10】



【0090】使用されるフィラーの分散剤としては、公知の分散剤を使用することが可能であるが、特にカルボキシル基をポリマーあるいはコポリマー中に少なくとも一つ含む構造を有する有機化合物が好ましいが、分散性40の面からはポリカルボン酸誘導体がより好ましい。分散剤におけるカルボン酸部位は酸価を与えるとともに、分散性を高める重要な役割を果たしている。親水性の無機フィラーは有機溶剤や結着樹脂との親和性が低く、そのままではいかなる分散手段を用いても上手く分散されない。

【0091】しかし、本発明における上記分散剤は、カルボン酸部位では無機フィラーとの親和性が高く、その他のポリマー部位では結着樹脂や有機溶剤との親和性が高いため、分散剤を介して無機フィラーと有機溶剤や結50

着樹脂等との親和性を高めることが可能となる。また、これらの分散剤の酸価としては、10~400mg KOH/gが好ましく、より好ましくは30~200mg KOH/gが適している。酸価が必要以上に高いと解像度低下等の画像への影響が現れることがあり、酸価が低すぎると添加量を多くする必要が生じ、電気特性の低下を引き起こしやすくなる。

【0092】〈下引き層〉本発明の感光体においては、導電性支持体31と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド・メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0093】これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン（パリレン）等の有機物や $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は0~5  $\mu\text{m}$ が適当である。

【0094】〈電子写真方法・電子写真装置〉次に図面を用いて本発明の電子写真方法ならびに電子写真装置を詳しく説明する。

【0095】第4図は、本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置を説明するための概略図であり、下記のような例も本発明の範疇に属するものである。第4図において、感光体1はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電チャージャー3、転写前チャージャー7、転写チャージャー10、分離チャージャー11、クリーニング前チャージャー13には、コトロン、スコトロン、固体帯電器（ソリッド・ステート・チャージャー）、帯電ローラ等が用いられ、公知の手段がすべて使用可能である。転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図に示されるように転写チャージャーと分離チャージャーを併用したものが効果的である。



【0096】また、画像露光部5、除電ランプ2等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネセンス(EL)などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。光源等は、第4図に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

【0097】現像ユニット6により感光体1上に現像されたトナーは、転写紙9に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体1上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファークラス14およびブレード15により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファークラス、マグファークラスを始めとする公知のものが用いられる。電子写真感光体に正(負)帯電を施し、画像露光を行うと、感光体表面上には正(負)の静電潜像が形成される。これを1(正)極性のトナー(検電微粒子)で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正(負)極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0098】第5図には、本発明による電子写真プロセスの別の例を示す。感光体21は駆動ローラ22a、23bにより駆動され、帯電器23による帯電、光源24による像露光、現像(図示せず)、転写チャージャ25を用いる転写、光源26によるクリーニング前露光、クリーニングブラシ27によるクリーニング、光源28による除電が繰返し行なわれる。第5図においては、感光体21(勿論この場合は支持体が透光性である)に支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

【0099】以上の図示した電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、第5図において支持体側よりクリーニング前露光を行っているが、これは感光層側から行ってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行ってもよい。一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行うこともできる。

\*

テトラヒドロフラン : 100部

1%シコンオイル(KF50-100CS, 信越化学工業製) テトラヒドロフラン溶液 : 1部

【0110】電荷輸送層上にさらに、ボールミリングに50より得た下記組成の保護層塗工液をリング塗工法によつ

\*【0100】以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1つの装置(部品)である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、第6図に示すものが挙げられる。

【0101】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。

【0102】[実施例1] アルミニウムシリンダー上に下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、浸漬塗工によって順次塗布、乾燥し、3.5 $\mu$ mの下引き層、0.2 $\mu$ mの電荷発生層、20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。

【0103】<下引き層塗工液>

二酸化チタン粉末 : 400部

メラミン樹脂 : 40部

アルキッド樹脂 : 60部

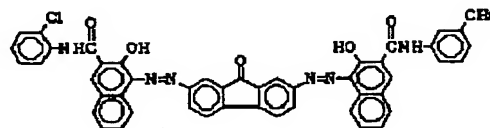
2-ブタノン : 500部

【0104】<電荷発生層塗工液>

下記構造のビスアゾ顔料 : 12部

【0105】

【化11】



【0106】ポリビニルブチラール : 5部

2-ブタノン : 200部

シクロヘキサノン : 400部

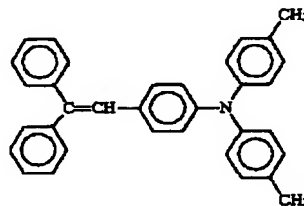
【0107】<電荷輸送層塗工液>

ポリカーボネート(Zポリカ、帝人化成製) : 10部

下記構造式の電荷輸送物質 : 10部

【0108】

【化12】



【0109】

て約  $5\mu\text{m}$  の保護層を形成し、実施例 1 の電子写真感光体を作製した。得られた感光体の一部を剥がして保護層の断面 TEM によりアクリル変性ポリオルガノシロキサン

<保護層塗工液>

アクリル変性ポリオルガノシロキサン：0.6 部

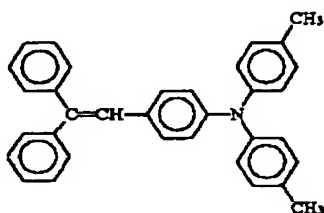
(シャリーヌ R-170S、日信化学工業株式会社製、平均一次粒径：0.2  $\mu\text{m}$ 、平均粒径：30  $\mu\text{m}$ 、オルガノポリシロキサン成分 70% とアクリル成分 30% からなるアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物)

アルミナ (平均一次粒径：0.3  $\mu\text{m}$ 、住友化学工業製)：1.1 部

下記構造式の電荷輸送物質 (Ip：5.4 eV)：4 部

【0112】

【化 13】



【0113】

ポリカーボネート (Z ポリカ、帝人化成製)：5.5 部  
分散剤 BYK-P104 (ビツケミー社製)：0.1 部  
テトラヒドロフラン：220 部  
シクロヘキサノン：80 部  
振動ミル分散：60 分

【0114】【実施例 2】実施例 1 において保護層のアクリル変性ポリオルガノシロキサンにシャリーヌ R-170 (日信化学工業株式会社製、平均一次粒径：0.30  $\mu\text{m}$ 、平均粒径：350  $\mu\text{m}$ 、オルガノポリシロキサン成分 70% とアクリル成分 30% からなるアクリル※

酸化チタン (平均一次粒径 0.3  $\mu\text{m}$ 、石原産業製)：1.1 部

【0117】【実施例 5】実施例 1 において、保護層に含有される無機フィラーを下記の材料に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作★

アルミナ (平均一次粒径 0.6  $\mu\text{m}$ 、石原産業製)：1.1 部

【0118】【実施例 6】実施例 1 において、保護層に含有される無機フィラーを下記の材料に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を☆40

シリカ (平均粒径 0.015  $\mu\text{m}$ 、信越シリコーン製)：0.8 部

【0119】【実施例 7】実施例 1 において、保護層に含有される無機フィラーを下記の材料に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を◆

チタネート系カップリング剤で表面処理されたアルミナ：1.1 部

(アルミナ (平均一次粒径：0.3  $\mu\text{m}$ 、住友化学工業製) 10 部に対してチタネート系カップリング剤 プレンアク KR TTS (味の素ファインテクノ社製) 1 部で表面処理したもの)

【0120】【実施例 8】実施例 1 において、保護層に含有される無機フィラーを下記の材料に変更した以外 50

\* ラビドロフランに溶解分散させた液は、溶解によって凝集粒子は消失するものの、一次粒子以下までは溶解せず、膨潤により 0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターを全く通過しなかった。この様に保護層中のシャリーヌ R-170S はマイクロゲル状態で存在することがわかる。

【0111】

※性ポリオルガノシロキサン化合物) を使用する他は同様にして電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ実施例 1 と同様であった。

【0115】【実施例 3】実施例 1 において保護層のアクリル変性ポリオルガノシロキサンにシャリーヌ R-210 (日信化学工業株式会社製、平均一次粒径：0.2  $\mu\text{m}$ 、平均粒径：350  $\mu\text{m}$ 、オルガノポリシロキサン成分 10% とアクリル成分 90% からなるアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物) を使用する他は同様にして電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であった。

【0116】【実施例 4】実施例 1 において、保護層に含有される無機フィラーを下記の材料に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であった。

★した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であった。

☆製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であった。

◆製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であった。

は、すべて実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの

分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様で\* \* った。

アルミニウム系カップリング剤で表面処理されたアルミナ：1. 1 部

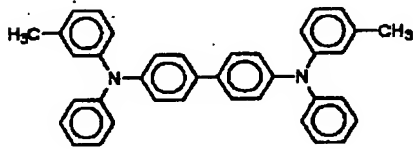
{アルミナ (平均一次粒径：0. 3 μm、住友化学工業製) 10 部に対して  
アルミニウム系カップリング剤ブレンアクトAL-M (味の素ファインテクノ社  
製) 1 部で表面処理したもの}

【0121】 [実施例 9] 実施例 1 において、保護層に含有される電荷輸送物質を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサン分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であつた。

下記構造式の電荷輸送物質：10 部

【0122】

【化14】



ポリアリレート樹脂 (Uポリマー、ユニチカ製)：10 部

【0125】 [実施例 12] 実施例 1 において、保護層に含有されるバインダー樹脂を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であつた。

ポリスチレン樹脂：10 部

【0126】 [実施例 13] 実施例 1 において、電荷発生層塗工液、電荷輸送層塗工液及び保護層塗工液を下記30のものに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であつた。

【0127】 <電荷発生層塗工液>

★ 【0130】

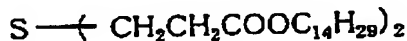
下記構造式の有機硫黄系化合物 (住友化学工業製)：0. 15 部

【0131】

☆ 【0132】 トルエン：70 部

【化16】

☆ 【0133】



<保護層塗工液>

アクリル変性ポリオルガノシロキサ

(シャリーズR-170S、日信化学工業株式会社製、平均一次粒径：0. 2 μm、平均粒径：30 μm、オルガノポリシロキサン成分70%とアクリル成分30%からなるアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物)：0. 6 部

アルミナ処理酸化チタン：1. 2 部

(平均一次粒径0. 035 μm、テイカ製)

メタクリ酸/メタクリレート共重合体 (酸価50mgKOH/g)：0. 5 部

C型ポリカーボネート (帝人化成製)：5. 5 部

下記構造式のビナール構造と50'-ドフェニル構造を有する化合物

※ 【0123】 [実施例 10] 実施例 1 において、保護層に電荷輸送物質を含有させず、保護層の膜厚を2 μmとする以外は、すべて実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であつた。

【0124】 [実施例 11] 実施例 1 において、保護層に含有されるバインダー樹脂を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例 1 と同じ方法で調べたところ同様であつた。

※

★ Y型チタニルフタロシアニン：9 部

ポリビニルブチラール：5 部

2-ブタノン：450 部

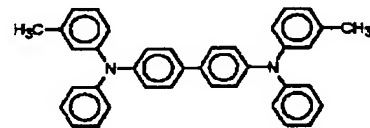
【0128】 <電荷輸送層塗工液>

C型ポリカーボネート：10 部

下記構造式の電荷輸送物質：8 部

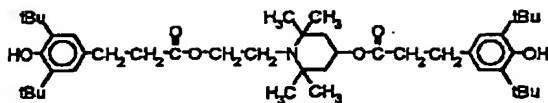
【0129】

【化15】



【0134】

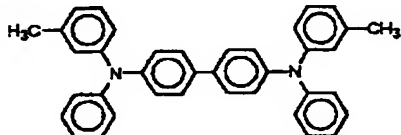
【化17】



下記構造式の電荷輸送物質 (Ip: 5.3 eV) : 4部

【0135】

【化18】



【0136】テトラヒドロフラン: 250部

シクロヘキサノン : 50部

振動ミル: 60分

【0137】【実施例14】実施例10において保護層のアクリル変性ポリオルガノシロキサンにシャリーヌR20-210 (日信化学工業株式会社製、平均一次粒径: 0.2 μm、平均粒径: 350 μm、オルガノポリシロキサン成分10%とアクリル成分90%からなるアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物) を使用する他は同様にして電子写真感光体を作製した。また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンの分散状態を実施例1と同じ方法で調べたところ同様であった。

【0138】【比較例1】実施例1において、保護層を設けなかった以外は、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0139】【比較例2】実施例1において、保護層塗工液にアルミナを加えなかった以外は、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0140】【比較例3】実施例1において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンを加えなかった以外、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0141】【比較例4】実施例2において、保護層塗工液にアルミナを加えなかった以外は、すべて実施例2と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0142】【比較例5】実施例3において、保護層塗工液にアルミナを加えなかった以外は、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0143】【比較例6】実施例4において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンを加えなかった以外、すべて実施例4と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0144】【比較例7】実施例5において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンを加えなかった以外、すべて実施例5と同様にして、電子写真感光

: 0.24部

\* 体を作製した。

【0145】【比較例8】実施例6において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンを加えなかった以外、すべて実施例6と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0146】【比較例9】実施例7において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンを加えなかった以外、すべて実施例7と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0147】【比較例10】実施例8において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンを加えなかった以外、すべて実施例8と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0148】【比較例11】実施例13において、保護層を設けなかった以外は、すべて実施例13と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0149】【比較例12】実施例13において、保護層塗工液にアルミナ処理酸化チタンを加えなかった以外は、すべて実施例13と同様にして、電子写真感光体を作製した。

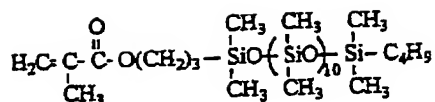
【0150】【比較例13】実施例13において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンを加えなかった以外は、すべて実施例13と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0151】【比較例14】実施例1において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンの代わりに下記材料を使用した以外は、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。シリコン微粒子GE 東芝シリコン社製トスパーM05 (平均粒径0.5 μm)

【152】【比較例15】実施例1において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンの代わりに下記材料を使用した以外は、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。アクリルシリコン系グラフトポリマー (東亜合成化学社) サイマックUS-450 (水系エマルジョン固形分30%から固形分のみを取り出したもの)

【0153】【比較例16】実施例1において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンの代わりに下記材料を使用した以外は、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。下記メタクリロキシ片末端ジメチルシロキサン30部とメチルメタクリレート70部とをトルエン/水系エマルジョン中でラジカル反応開始剤アゾビスイソブチロニトリルを用いて重合させて得られたシリコングラフトポリアクリル樹脂。

【化19】



【0154】【比較例17】実施例1において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンに代わり下記材料を使用した以外は、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

アルコキシ変性シリコーン（信越シリコーン社！KF 10-851）

【0155】【比較例18】実施例1において、保護層塗工液にアクリル変性ポリオルガノシロキサンに代わり下記材料を使用した以外は、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

球形メラミン微粒子（日本触媒社！エポスターS 一次粒径0.3μm）

【0156】以上のように作製した実施例1～14の\*

	初期			6万枚印刷後			庫耗量 (μm)
	暗部電位 (-V)	明部電位 (-V)	画像品質	暗部電位 (-V)	明部電位 (-V)	画像品質	
実施例1	800	80	良好	810	105	良好	0.8
実施例2	800	95	良好	790	105	良好	0.8
実施例3	800	100	良好	800	100	やや解像度低下	0.9
実施例4	810	100	良好	800	105	良好	0.7
実施例5	810	95	良好	820	100	良好	0.8
実施例6	790	90	良好	820	90	良好	0.8
実施例7	800	90	良好	810	95	良好	0.8
実施例8	810	95	良好	800	100	良好	0.8
実施例9	810	100	良好	800	110	良好	0.8
実施例10	820	140	良好	820	220	やや解像度低下	0.7
実施例11	800	95	良好	800	110	良好	1.2
実施例12	800	90	良好	800	60	やや地汚れ発生	4.0
実施例13	800	110	良好	800	120	良好	0.8
実施例14	790	120	良好	810	130	やや解像度低下	0.8
比較例1	800	50	良好	500	45	全面地汚れ	8.5
比較例2	800	60	良好	700	65	全面地汚れ	8.0
比較例3	800	95	良好	800	160	フィルミグによる画像流れ発生	1.0
比較例4	800	60	良好	700	80	全面地汚れ	8.0
比較例5	800	65	良好	700	55	全面地汚れ	8.0
比較例6	810	90	良好	800	180	フィルミグによる画像流れ発生	0.8
比較例7	810	95	良好	810	180	フィルミグによる画像流れ発生	1.0
比較例8	800	90	良好	800	150	フィルミグによる画像流れ発生	1.0
比較例9	810	90	良好	800	180	フィルミグによる画像流れ発生	1.0
比較例10	810	80	良好	810	170	フィルミグによる画像流れ発生	1.0
比較例11	800	50	良好	450	80	全面地汚れ	10.0
比較例12	800	60	良好	600	40	全面地汚れ	8.0
比較例13	800	100	良好	800	140	フィルミグによる画像流れ発生	1.0
比較例14	800	100	良好	800	140	フィルミグによる画像流れ発生	0.8
比較例15	800	105	良好	810	180	フィルミグによる画像流れ発生	0.9
比較例16	800	100	良好	805	180	フィルミグによる画像流れ発生	0.9
比較例17	810	120	良好	815	260	フィルミグによる画像流れ発生	0.8
比較例18	810	110	良好	800	150	フィルミグによる画像流れ発生	0.8

【0159】表1の評価結果より、保護層が無い場合は膜削れ量が大きく、5万枚程度で電荷リークによる地汚れが全面に発生し、寿命が来てしまう。また、無機フィラーのみを保護層に入れた場合は、耐摩耗性は格段に向上するものの、クリーニング性が悪くなり感光体上にトナー及び現像剤成分と思われる物質のフィルミグが起こり、高温環境下では画像流れが発生してしまう。（ここで言う画像流れとは、感光体上に電荷潜像が形成される際に、フィルミグによって感光体表面付着した物質及びその吸湿によってその部分の電気抵抗が下がった状況にあり、電荷が感光体面方向に拡散してしまい、現像後の画像が形成されなくなったり、像が流れたように形状変化してしまう現象を指す。）また、アクリル変性ポリ

\*子写真感光体、及び比較例1～18の電子写真感光体をリコー製デジタル複写機イマジオMF6550またはその改造機（書込光源レーザ波長655nm）に装着し、連続してまず5万枚の印刷を行った後、温度25℃で湿度90%の環境下で画像出しを行い、暗部電位、明部電位、画像品質について評価を行った。暗部電位、明部電位、画像品質については以下のようにして評価した。

【0157】

暗部電位：一次帯電の後、現像部位置まで移動した際の感光体表面電位

明部電位：一次帯電の後、画像露光（全面露光）を受け、現像部位置まで移動した際の感光体表面電位

画像品質：出力画像の画像濃度、細線再現性、文字かすれ、解像度、地肌汚れなどを総合的に評価

また5万枚印刷後には膜厚測定をおこない、印刷前後の膜厚差より摩耗量の評価を行った。結果を表1に示す。

【0158】

【表1】

リオルガノシロキサンのみを保護層に入れた場合は、保護層の無い場合と同様に摩耗による地汚れが発生し、寿命が短い。それらに対し、本発明のアクリル変性ポリオルガノシロキサンと無機フィラーの両方を保護層に含有させた物は耐摩耗性とクリーニング性を共に備え、湿度の高い環境下であっても長期に渡って高品質な画像出力が可能となることとなる。

【0160】また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンと無機フィラーの両方を保護層に含有させた場合においてポリオルガノシロキサン重量が（メタ）アクリル酸エステル又はこの（メタ）アクリル酸エステル70重量%以上と共重合可能な単量体30重量%以下の混合物の重量よりも多い場合に解像度低下が起こりにくく特に画

像安定性に優れることが解る。

【0161】また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンと無機フィラーの両方を保護層に含有させた場合において保護層に電荷輸送物質を含有する場合に電位変動が少なく画像濃度低下が起こりにくく特に画像安定性に優れることが解る。

【0162】また、アクリル変性ポリオルガノシロキサンと無機フィラーの両方を保護層に含有させた場合において保護層にポリカーボネート樹脂あるいはポリアリレート樹脂を使用する場合に、保護層の耐摩耗性が高く、10膜削れによる地汚れ等が発生しにくく、特に画像安定性に優れることが解る。また、シリコン微粒子やシリコングラフトアクリル樹脂をアクリル変性ポリオルガノシロキサンの代わりに添加した系は、繰り返し印刷後のクリーニング性持続が悪く、フィルミングによる画像流れが発生してしまい、同様の効果が得られないことが解る。また、無機フィラーと一般の有機フィラーとを混合した場合においては、クリーニング性向上効果が無く、やはりフィルミングによる画像流れが発生してしまうことが解る。

20

#### 【0163】

【発明の効果】以上述べたように、保護層を有する電子写真感光体においてその保護層中に無機フィラーとアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物を含有させることで耐摩耗性に優れ、且つ滑り性、異物除去性に優れた電子写真感光体を提供でき、従って、摩耗による膜厚減少で起こる放電破壊によるピンホールに起因する地汚れやクリーニング不良により発生する地汚れや異物付着による画像抜けや画像流れ等の異常画像が起こりにくく長期に渡って安定した画像出力が可能な電子写真感光体を提供30できる。

【0164】また、使用されるアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物にシリコン主鎖にアクリル重合体をグラフト化させた化合物を使用すること、また、一般式(イ)と一般式(ロ)で表される特定の乳化グラフト共重合体を使用することにより同様に長期に渡って安定した画像出力が可能な電子写真感光体を提供できる。

【0165】また、ポリオルガノシロキサン部の重量がアクリル重合部よりも多い場合には、滑り性、異物除去性がさらに良好で且つその持続性にもさらに優れ、いっ40そう安定した画像出力が可能になる。

【0166】また、これらアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物が保護層中に粒状に分散されていることでこれまで困難であった耐摩耗性と滑り性、異物除去性の持続性の両立が可能となった。また、これらアクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物がマイクロゲルの形態をとることにより上記粒状分散体を容易に形成することが出来、耐摩耗性に優れ、繰り返し使用においても画質の安定した電子写真感光体を安価に提供できる。

【0167】また、少なくとも1種の金属酸化物からな50

る無機フィラーを用いることにより摩耗量が極めて少なく、摩耗による地汚れ等の異常画像を防止することで、長期間に渡って高画質で高寿命な感光体の提供が可能となる。また、金属酸化物の表面が表面処理剤で処理されたものを用いることにより、無機フィラーの分散性が改良され、その結果塗工液の安定性にも優れ、塗膜欠陥のない均一分散された感光体の製造が可能となり、高画質で機械的強度に優れた耐摩耗性の強い感光体且つ摩擦係数の低い状態を維持できる感光体の提供が可能となる。

【0168】また、保護層に電荷輸送物質を含有することにより、電荷の移動が良好に行われ、感度が良く、残留電位が少なく、明部電位と暗部電位の差を十分にとることができ、従って、高速な画像出力が安定して行われ、高速画像出力、高画質出力、高安定画像出力を可能にする感光体の提供ができる。また、保護層中の結着樹脂にポリカーボネート樹脂及び／又はポリアリレート樹脂を用いることにより無機フィラーの保持性が高く、アクリル変性ポリオルガノシロキサン化合物添加においても機械的強度に優れ、その結果として機械的強度に優れた耐摩耗性の強い感光体且つ摩擦係数の低い状態を維持できる感光体の提供が可能となる。

【0169】これら電子写真感光体を使用する電子写真方法、電子写真装置、プロセスカートリッジは、感光体を長期に亘って交換する必要が無く、メンテナンスが容易で、コストパフォーマンスが高く、且つ高画質な画像出力が安定して提供できるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係わる電子写真用感光体の層構成を示す断面図

【図2】 本発明に係わる電子写真用感光体の層構成を示す断面図

【図3】 本発明に係わる電子写真用感光体の層構成を示す断面図

【図4】 本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図

【図5】 本発明による電子写真プロセスの他の例を示す概略図

【図6】 本発明による電子写真装置のプロセスカートリッジを示す概略図

#### 【符号の説明】

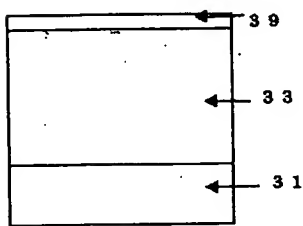
- 1、16、21 感光体
- 2 除電ランプ
- 3 帯電チャージャー
- 5 画像露光部
- 6 現像ユニット
- 7 転写前チャージャー
- 8 レジストローラ
- 9 転写紙
- 10 転写チャージャー

- 1 1 分離チャージャ
- 1 2 分離爪
- 1 3 クリーニング前チャージャ
- 1 4 ファーブラシ
- 1 5 クリーニングブレード
- 1 7 帯電チャージャ
- 1 8 クリーニングブラシ
- 1 9 画像露光部
- 2 0 現像ローラ
- 2 2 a, 2 2 b 駆動ローラ
- 2 3 帯電器

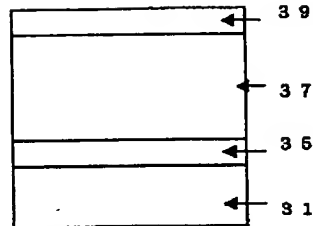
- \* 2 4 像露光源
- 2 5 転写チャージャ
- 2 6 クリーニング前露光光源
- 2 7 クリーニングブラシ
- 2 8 除電光源
- 3 1 導電性支持体
- 3 3 感光層
- 3 9 保護層
- 3 5 電荷発生層
- 3 7 電荷輸送層

\*

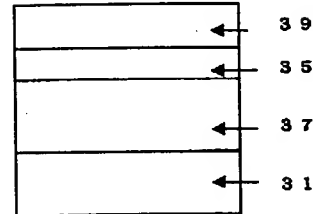
【図 1】



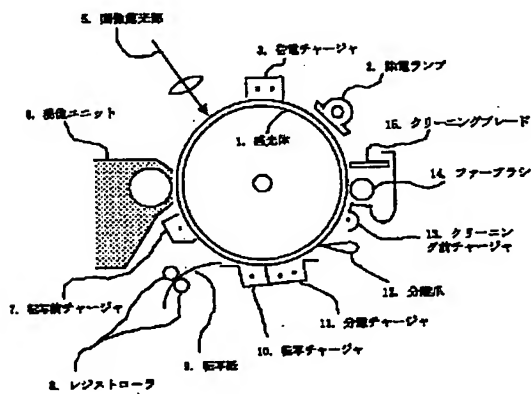
【図 2】



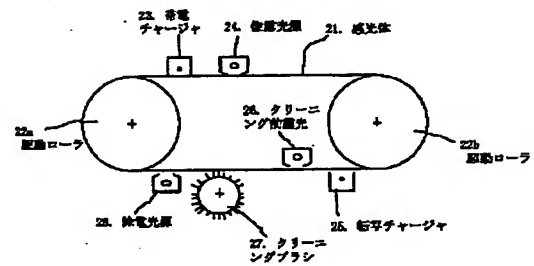
【図 3】



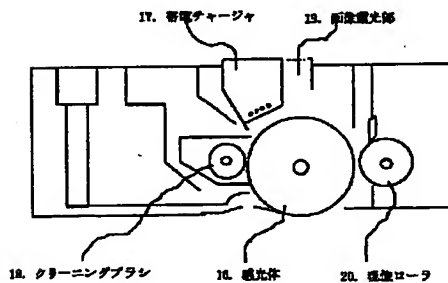
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## フロントページの続き

(72)発明者	鈴木 康夫	F ターム(参考)	2H068 AA03 AA04 AA05 BB06 BB25
	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式		BB27 BB33 BB53 BB54 BB61
	会社リコー内		CA33 CA37 FA27
(72)発明者	田元 望	4J002	AA012 CP101 CP141 CP171
	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式		DA076 DA096 DA116 DD036
	会社リコー内		DE076 DE096 DE106 DE136
			DE146 DJ016 DK006